

ДИФфуЗИЯ И АГРЕГАЦИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В LiF

А.П. Войтович¹⁾, В.С. Калинов¹⁾, Е.Ф. Мартынович²⁾, А.П. Ступак¹⁾, Л.П. Рунец¹⁾

¹⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси

пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь, v.kalinov@ifanbel.bas-net.by

²⁾Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН,

ул. Лермонтова, 130а, Иркутск, 664033, Россия, filial@ilph.irk.ru

Нанокристаллы фторида лития облучены гамма-квантами при температуре, меньшей температуры подвижности анионных вакансий. Определена кинетика процессов агрегации радиационных дефектов в приповерхностных слоях нанокристаллов во время отжига после облучения. Установлены процессы, которые могут быть использованы для нахождения энергии активации диффузии анионных вакансий. Найдена величина этой энергии в приповерхностных слоях. Для приповерхностных слоев получено соотношение концентраций вакансий и дефектов, состоящих из одной вакансии и двух электронов. Обсуждены причины различий в значениях энергий активации и соотношений концентраций в приповерхностных слоях и объеме кристаллов.

Введение

В настоящее время интенсивно исследуются процессы создания и характеристики наноматериалов и наноструктур. Изучаются радиационные свойства нанокристаллов (НК), включая НК на основе фторида лития (LiF), для определения эффективности их использования в дозиметрии ионизирующего излучения [1, 2]. Предложены также поликристаллические пленки LiF в качестве сенсоров нейтронов [3] и новые детекторы в виде микрокристаллического фторида лития в полимерной матрице для определения высоких доз гамма квантов и электронов [4]. В таких устройствах на основе LiF, как волноводы, пленочные нанокристаллические структуры для записи информации с высоким пространственным разрешением, радиационные дефекты также формируются в приповерхностных и поверхностных слоях кристаллов. Агрегация дефектов в приповерхностных слоях, обеспечиваемая миграцией вакансий, открывает возможности исследования кинетики реакций агрегации при различных температурах и определения энергии активации диффузии для вакансий в таких слоях. В докладе излагаются результаты таких исследований. Проводится выбор реакций, кинетика которых может быть использована для определения энергии активации, и находится величина энергии. Эта величина сравнивается с данными для дефектов в объеме кристаллов. На основании анализа экспериментальных результатов делаются выводы о соотношениях концентраций некоторых типов дефектов в приповерхностных слоях.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились с НК и кристаллическими пластинками фторида лития. НК (размеры $d \leq 1$ мкм) получались путем механической фрагментации части монокристалла. Для удобства работы НК прессовались. Полученные таким образом образцы в дальнейшем будем называть таблетками. Удобными объектами для наблюдения и исследования поверхностных дефектов (ПД) в LiF являются НК, подвергнутые воздействию ионизирующего излучения при температурах T_{irr} , меньших температуры T_v подвижности вакан-

сий. Радиационные дефекты во всех используемых образцах создавались облучением гамма квантами от источника ^{60}Co при температуре жидкого азота $T_{irr} = 77 \text{ K} < T_v$. Определить дозу облучения не представлялось возможным, так как образцы располагались перед источником гамма радиации в металлическом сосуде, заполненном жидким азотом.

Информация о диффузии вакансий извлекалась из зависимостей интенсивностей I фотолюминесценции (ФЛ) от времени t отжига образцов при различных температурах. Измерялась ФЛ продуктов или компонентов реакций, протекающих с участием диффундирующих вакансий. Облученные образцы переносились из дьюара с жидким азотом в термостат, обеспечивающий определенную стабилизированную температуру $T > T_v$, при которой проводились измерения зависимостей $I(t)$. Время перехода от температуры T_{irr} до температур измерения (отжига) T_{ann} составляло 1.5–2.0 мин. Температура T_{ann} варьировалась в диапазоне 288–323 К. Каждая из зависимостей $I(t)$ регистрировалась в течение нескольких часов на спектрофлуориметре SM-2203 (SOLAR, Беларусь) с усреднением сигнала в интервале 2 с. Измерения ФЛ проводились в условиях, когда ее интенсивности пропорциональны концентрациям исследуемых центров свечения. Следовательно, зависимости $I(t)$ дают информацию о кинетике концентраций центров и протекания реакций в процессе отжига образцов.

Измерялись зависимости $I(t)$ для поверхностных центров F_{S2}^+ , F_{S2} и F_{S3}^+ при регистрации на длинах волн $\lambda_{reg} = 890, 770$ и 660 нм и при возбуждении излучением с длинами волн $\lambda_{exc} = 410, 630$ и 560 нм соответственно. Используемый спектрофлуориметр не предназначен для работы в инфракрасной области спектра, где находится свечение центров F_{S2}^- . Поэтому их ФЛ не регистрировалась. Спектры ВФЛ и ФЛ центров F_{S3} сильно перекрываются с аналогичными спектрами других центров, что не позволяло корректно измерять их ФЛ.

Агрегация дефектов и выбор реакций для исследования кинетики

В приповерхностных слоях НК во время отжи-

га протекают следующие реакции с участием вакансий U_a :



Итак, информацию о диффузии вакансий в приповерхностных слоях кристалла можно получать из кинетики реакций агрегации (1) – (4). По причинам, изложенным в предыдущем разделе, нами исследовались только реакции (1) – (3).

На рис. 1 представлены измеренные зависимости интенсивностей ФЛ $I(t)$ от времени отжига для центров F_{S2}^+ , F_{S3}^+ и F_{S2} . Как видно из данных рис. 1а, б, интенсивности ФЛ и, следовательно, концентрации центров F_{S2}^+ , F_{S3}^+ растут в процессе отжига вследствие протекания реакций (1), (3). Наблюдаются две стадии роста: начальная, быстрая и конечная, медленная. Как показывают измерения, достигнутые к концу отжига значения концентраций сохраняются постоянными при комнатных температурах в течение нескольких лет. Концентрация центров F_{S2} на первой стадии кинетики быстро уменьшается и затем, на второй стадии медленно возрастает (рис. 1в). Наблюдаемое уменьшение обусловлено реакцией (3), в которой участвуют центры F_{S2} , созданные во время облучения образцов. Последующий рост определяется процессом, состоящим из реакций (2) и (3).

Некоторые из экспериментальных данных по кинетике изменения концентраций центров во время отжига показаны на рис. 2 в полулогарифмическом масштабе.

Чтобы отобразить рост концентраций центров F_{S2}^+ и F_{S3}^+ , на рис. 2а, б используются величины $\ln[I_{fin} - I(t)]/I_{fin}$, где I_{fin} – конечные значения интенсивностей ФЛ на рассматриваемых стадиях роста. Для представления уменьшения концентрации центров F_{S2} применяются величины $\ln I(t)/I_{max}$, где I_{max} – максимальное значение интенсивности (рис. 2в). Для всех центров кинетика в использованных координатах описывается прямыми линиями. Следовательно, концентрации всех центров изменяются со временем отжига экспоненциальным образом. Это обстоятельство позволяет по зависимостям $I(t)$ находить постоянные τ времени реакций [13]. Времена τ определяются углом наклона прямых на рис. 2. Все данные, показанные на рис. 2, соответствуют первым стадиям кинетики реакций агрегации. Из других полученных результатов следует, что изменения концентраций центров на вторых стадиях кинетики также хорошо моделируются экспоненциальными зависимостями.

Протекание реакций (1) – (4) обеспечивается диффузией подвижных вакансий из исходных положений до своих локализованных партнеров по реакциям. Диффузия ускоряется с повышением температуры отжига. Поэтому с ростом температуры T_{ann} реакции (1) – (4) и изменения концентрации их компонентов и продуктов также должны ускоряться. При этом должны умень-

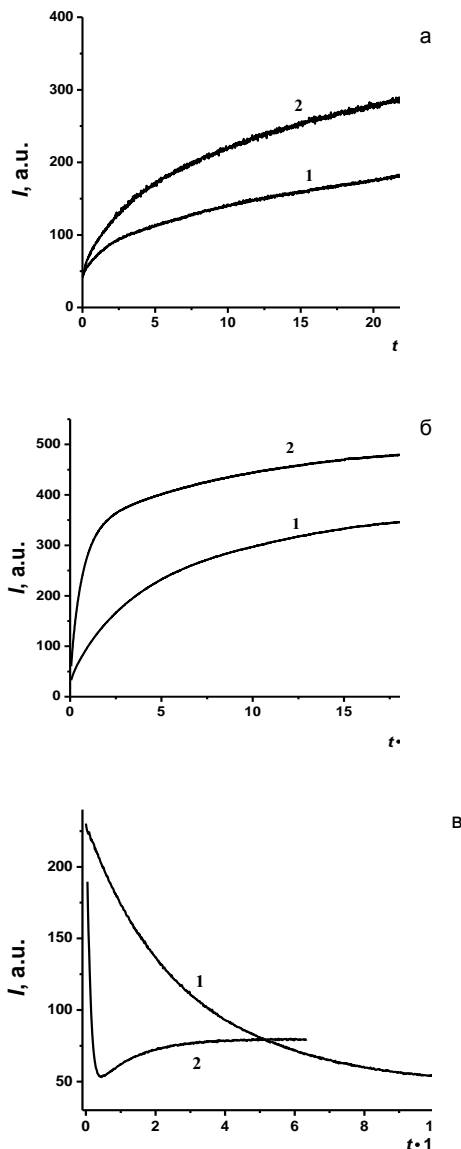


Рис. 1. Изменения интенсивностей ФЛ $I(t)$ для центров F_{S2}^+ (а), F_{S3}^+ (б) и F_{S2} (в) в процессе отжига при температурах $T_{ann} = 288$ (б,1), 289 (а,с,1), 296 (а,2), 298 (б,2), 314 К (с,2).

шаться средние времена τ протекания реакций и, соответственно, увеличиваться наклоны прямых на рис. 2. Для центров F_{S3}^+ и F_{S2} этот вывод экспериментально подтверждается (рис. 2б, в). Измеренные данные для центров F_{S2}^+ демонстрируют совпадение времен τ при температурах отжига 289 и 296 К (рис. 2а). Причиной получения такого результата является следующее обстоятельство. При регистрации ФЛ на длине волны $\lambda_{reg} = 890$ нм измеряются одновременно свечения поверхностных центров F_{S2}^+ , F_{S3}^+ и центров F_2^+ в объеме кристаллов. Это происходит потому, что ФЛ этих типов дефектов имеет перекрывающиеся спектры и возбуждается при воздействии на образцы излучением с $\lambda_{exc} = 410$ нм. Исследования стадий кинетики ФЛ центров F_{S2}^+ и F_2^+ , измерения времен t для этих стадий показывают,

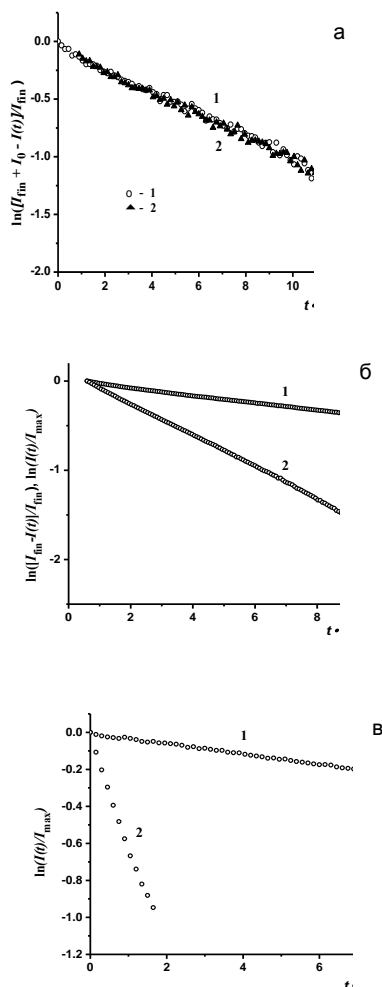


Рис. 2. Зависимости величины $\ln([I_{\text{fin}} - I(t)]/I_{\text{fin}})$ центров F_{S2}^+ (а), F_{S3}^+ (б) и величины $\ln(I(t)/I_{\text{max}})$ для центров F_{S2} (в) от времени отжига при температурах $T_{\text{ann}} = 288$ (б, 1), 289 (а, в, 1), 296 (а, 2), 298 (б, 2), 314 К (в, 2). Все данные для первой стадии кинетики.

что основные искажения в регистрируемые зависимости $I(t)$ для центров F_{S2}^+ вносит ФЛ центров F_2^+ . Таким образом, данные по ФЛ центров F_{S2}^+ не могут быть использованы для изучения кинетики реакции (1) и определения характеристик диффузии вакансий.

Диффузия вакансий в приповерхностных слоях НК является диффузией типа случайных блужданий. Это заключение и экспоненциальный характер зависимостей $I(t)$ (рис. 2) показывают, что в толщине приповерхностного слоя, значительно превышающей расстояние между дефектами, существует статистически равномерное распределение дефектов.

Заключение

В приповерхностных слоях кристаллов фторида лития энергия активации диффузии дефектов намного больше, чем в объеме. Энергия активации для анионных вакансий в приповерхностных слоях составляет 1.0 эВ, в то время как в объеме она равна 0.60 эВ. Следовательно, потенциальный барьер, отделяющий ион фтора в узле решетки от вакантного узла (вакансии), в приповерхностном слое существенно больше, чем в объеме кристалла. В приповерхностных слоях в отличие от объема при комнатных температурах не наблюдается диффузии дефектов, состоящих из двух вакансий и одного электрона. В результате, концентрация таких дефектов остается постоянной длительное время, если образец хранится при комнатной температуре.

После облучения кристаллов при температуре $T_{\text{irr}} < T_v$ в приповерхностных слоях концентрация вакансий намного больше концентрации дефектов, состоящих из одной вакансии и двух электронов. В объеме кристаллов эти концентрации примерно равны. Данный результат является существенной частью фактической базы, необходимой для объяснения особенностей формирования радиационных дефектов в приповерхностных слоях фторида лития.

Список литературы

1. Salah N., Sahare P.D., Rupasov A.A. // J. Lum. 2007. V. 124. № 2. P. 357-364.
2. Salah N. // Rad. Phys. Chem. 2011. V. 80. № 1. P. 1-10.
3. Kovacs A., Baranyai M., McLaughlin W.L., Miller S.D., Miller A., Fuochi P.G., Lavalle M., Slezsak I. // Rad. Phys. Chem. V. 57, № 3-5 (2000) 691 – 695.
4. Almagiva S., Marinelli M., Milani E., Prestopino G., Tucciarone A., Verona-Rinati C., Angelone M., Lattanzi D., Pilon M., Montecali R.M., Vincenti M.A. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. № 3-5. P. 054501(7).

DIFFUSION AND AGGREGATION OF NEAR-SURFACE RADIATION DEFECTS IN LIF

A.P. Voitovich¹, V.S. Kalinov¹, E.F. Martynovich², A.P. Stupak¹, L.P. Runets¹

¹B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezalezhnastsi Ave., Minsk, 220072, Belarus, v.kalinov@ifanbel.bas-net.by

²Irkutsk Department of Institute of Laser Physics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
130a Lermontova Street, 664033 Irkutsk, Russia, filial@ilph.irk.ru

Lithium fluoride nanocrystals are irradiated with gamma quanta at a temperature less than temperature of anion vacancies mobility. The aggregation processes kinetics of radiation defects in near-surface layers of nanocrystals during annealing after radiation is defined. Processes which can be used to find activation energy of anion vacancies diffusion are established. The value of this energy in near-surface layers is found.